

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003513

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-061252
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 6 1 2 5 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

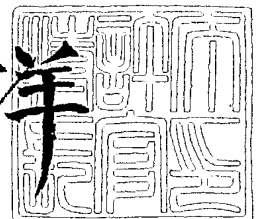
J P 2 0 0 4 - 0 6 1 2 5 2

出 願 人
Applicant(s): 新日本石油株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 04-0009
【提出日】 平成16年 3月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C10M101/00
C10N 40:30
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内
 【氏名】 田川 一生
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内
 【氏名】 瀧川 克也
【特許出願人】
 【識別番号】 000004444
 【氏名又は名称】 新日本石油株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100088155
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 長谷川 芳樹
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092657
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 寺崎 史朗
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014708
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

硫黄分が 1 5 0 質量 p p m 以下、窒素分が 5 0 質量 p p m 以下、且つ芳香族分（% C A
）が 5 ～ 2 5 である鉱油を含有することを特徴とする冷凍機油。

【書類名】明細書

【発明の名称】冷凍機油

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は冷凍空調機器に使用される冷凍機油に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、R22等のHCF C（ハイドロクロロフルオロカーボン）冷媒用冷凍空調機器には、鉱油を基油とする冷凍機油が広く使用されている（例えば、特許文献1及び2参照）。

【特許文献1】特開昭55-84879号公報

【特許文献2】特開昭56-157487号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

ところで、冷凍機油の性能としては、流動点が低く、また低温で冷媒との相溶性に優れることが求められている。そのため、n-d-M環分析でナフテン分の多い、いわゆるナフテン系鉱油が、流動点も低く、フロン冷媒との相溶性も良好であることから好適に使用されている。

【0 0 0 4】

また、長期使用の点から、耐スラッジ性能等の安定性及び潤滑性に優れる冷凍機油が必要とされている。例えば、安定性を向上させるには、基油の精製度を高め、硫黄分等の極性物質を低減させる方法が考えられる。

【0 0 0 5】

しかしながら、本発明者らの知見によれば、基油の精製度を高めた場合、基油中の芳香族分も減少するため相溶性が低下して冷凍機油としての性能が損なわれる。また、芳香族分や硫黄分等の極性物質が減少すると潤滑性が低下するという問題も生ずる。なお、潤滑性を向上させるためには、硫黄系添加剤やリン系添加剤等を添加する方法が考えられるが、これらの添加剤は活性が高く安定性を低下させる傾向にある。

【0 0 0 6】

このように、従来の冷凍機油では、安定性と潤滑性を両立させることは困難である。特に、近年のシステム効率向上のため、圧縮機は高出力化しており、吐出温度も高くなる傾向にある。このため、熱・酸化等に対して化学的に安定な冷凍機油が必要である。したがって、安定性及び潤滑性に優れ、さらに冷媒との相溶性にも優れる新規な冷凍機油の開発が望まれている。

【0 0 0 7】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、安定性、潤滑性及び冷媒との相溶性とが高水準でバランスよく両立されており、冷凍空調機器を長期にわたって安定的に運転することが可能な冷凍機油を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

上記課題を解決するために、本発明の冷凍機油は、硫黄分が150質量ppm以下、窒素分が50質量ppm以下、且つ芳香族分（%CA）が5～25である鉱油を含有することを特徴とする。

【0 0 0 9】

本発明の冷凍機油においては、鉱油に含まれる硫黄分、窒素分及び芳香族分の全てを特定の含有量とすることによって、冷凍機油の安定性、潤滑性及び冷媒との相溶性の全てがバランスよく十分に高められるため、HCF C冷媒等が用いられる冷凍空調機器を長期にわたって安定的に運転することが可能となる。

【0 0 1 0】

また、本発明の冷凍機油による潤滑性の向上効果は冷凍空調機器のエネルギー効率の向上にも寄与し得るため、省エネルギー、さらには冷凍空調機器の製造コストの削減の観点からも非常に有用である。すなわち、従来の冷凍空調機器においては、冷凍機油の潤滑性の向上については十分に検討されておらず、また、耐摩耗性向上剤や油性剤の使用による悪影響が懸念されるため、圧縮機等のハード側の改良により耐摩耗性の改善を図るのが一般的であった。これに対して、本発明の冷凍機油によれば、その優れた潤滑性により圧縮機内部における摺動の負荷が十分に低減されるため、圧縮機や熱交換機等のハード側の改良を行わなくとも冷凍空調機器のエネルギー効率を向上させることができる。また、本発明による潤滑性の向上効果により、材質グレードの低い摺動部材、すなわち安価な摺動部材を圧縮機の摺動部材として使用することができ、冷凍空調機器のコスト低減が実現可能となる。またその一方で、本発明の冷凍機油と耐摩耗性が改善された圧縮機等とを組み合わせることによって、エネルギー効率を飛躍的に向上させることができる。

【発明の効果】

【0011】

本発明の冷凍機油によれば、安定性、潤滑性及び冷媒との相溶性とが高水準でバランスよく両立されることができ、また、優れた電気絶縁性及び長期信頼性を得ることができる。したがって、冷凍空調機器を長期にわたって安定的に運転することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0013】

(基油)

本発明の冷凍機油は、硫黄分が150質量ppm以下、窒素分が50質量ppm以下、且つ芳香族分(%C_A)が5~25である鉱油を含有する。かかる鉱油は、本発明の冷凍機油において基油として好適に使用される。

【0014】

ここで、本発明における硫黄分とは、JIS K 2541に準拠して測定した値を意味する。硫黄分としては、例えば、二硫化炭素、メルカプタン、硫化アルキル、二硫化アルキル、チオファン、チオフエン、スルホン酸が挙げられる。このような硫黄化合物の含有量については、安定性に影響を及ぼす点から、150質量ppm以下、好ましくは100質量ppm以下、さらに好ましくは75質量ppm以下、最も好ましいのは50質量ppm以下である。

【0015】

また、本発明における窒素分とは、JIS K 2609 (微量電量滴定法)に準拠して測定した値を意味する。原油に含有される窒素分としては、例えば、アンモニア、硫化アンモニウム、炭酸アンモニウム、塩化アンモニウム等の無機アンモニア化合物やピリジン、キノリン、ナフテン塩基等の複素環式化合物がある。このような窒素化合物の含有量については、安定性に影響を及ぼす点から、50質量ppm以下、好ましくは30質量ppm以下、より好ましくは20質量ppm以下、最も好ましくは15質量ppm以下である。

【0016】

さらに、本発明における芳香族分(%C_A)とは、ASTM D 3238に準拠したn-d-M法により算出された値を意味する。この芳香族分(%C_A)は、冷凍機油用基油としての基本性能である冷媒との相溶性に大きな影響を及ぼすことに加え、潤滑性、安定性にも影響を与える。このため、芳香族分(%C_A)は、5以上であり、潤滑性へ影響を及ぼす点から、好ましくは8以上である。一方、芳香族分(%C_A)は、25以下であるが、安定性及び油の色相安定度へ影響を及ぼす点から、好ましくは20以下、より好ましくは15以下である。

【0017】

また、上述した鉱油は、ナフテン分(%C_N)とパラフィン分(%C_P)を更に含有し

ていてもよく、ASTM D 3238に準拠したn-d-M法により算出されたナフテン分(%C_N)は、冷媒の相溶性の点から、好ましくは30以上、より好ましくは35以上、最も好ましくは40以上である。また、粘度温度特性の点から、ナフテン分(%C_N)は60以下が好ましい。一方、上述のn-d-M法から算出されるパラフィン分(%C_P)は、相溶性の点から、好ましくは60以下、より好ましくは55以下である。また、潤滑性の点からパラフィン分(%C_P)は、好ましくは35以上、より好ましくは40以上である。

【0018】

鉱油としては、例えば、パラフィン基系原油、中間基系原油又はナフテン基系原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対して、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理の1種もしくは2種以上の精製手段を適宜組み合わせ適用して得られるパラフィン系鉱油又はナフテン系鉱油が挙げられる。

【0019】

これらの鉱油の中でも、熱・酸化安定性により優れる点から、高度に精製された鉱油(以下、「高度精製鉱油」という)を用いることが好ましい。高度精製鉱油の具体例としては、パラフィン基系原油、中間基系原油又はナフテン基系原油を常圧蒸留するかあるいは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油を常法に従って精製することによって得られる精製油；精製後さらに深脱ロウ処理することによって得られる深脱ロウ油；水素化処理によって得られる水添処理油、等が挙げられる。

【0020】

また、上記の精製工程における精製法は特に制限されず、従来公知の方法を使用することができるが、例えば、(a)水素化処理、(b)脱ロウ処理(溶剤脱ロウ又は水添脱ロウ)、(c)溶剤抽出処理、(d)アルカリ洗浄又は硫酸洗浄処理、(e)白土処理のうちのいずれかの処理を単独で、あるいは2つ以上を適宜の順序で組み合わせて行う方法が挙げられる。また、上記処理(a)～(e)のうちのいずれかの処理を複数段に分けて繰り返し行うことも有効である。より具体的には、(i)留出油を水素化処理する方法、又は水素化処理した後、アルカリ洗浄又は硫酸洗浄処理を行う方法；(ii)留出油を水素化処理した後、脱ロウ処理する方法；(iii)留出油を溶剤抽出処理した後、水素化処理する方法；(iv)留出油に二段あるいは三段の水素化処理を行う、又はその後にアルカリ洗浄又は硫酸洗浄処理する方法；(v)上述した処理(i)～(iv)の後、再度脱ロウ処理して深脱ロウ油とする方法、等が挙げられる。

【0021】

なお、本発明において使用される鉱油は、例えば、原料として硫黄分が0.5質量%以下、窒素分0.3%以下、芳香族分30%以下の原油を使用し、常圧蒸留、減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、圧力100～200Kg/cm²、温度300～400℃の条件で、Co-Mo又はNi-W系の触媒存在下水素化処理した後、フルフラールを用いて溶剤精製し、次いで、圧力100～200Kg/cm²、温度300～400℃の条件で水素化処理後、白土処理を実施して精製することにより得ることができる。

【0022】

また、本発明にかかる鉱油の流動点は、好ましくは0℃以下、より好ましくは-10℃以下、さらに好ましくは-20℃以下、最も好ましくは-30℃以下である。鉱油の流動点が0℃を超えると、常温で固体となる可能性があり、取り扱い難くなる傾向がある。なお、本発明における流動点とは、JIS K 2269に準拠して測定した値を意味する。

【0023】

さらに、鉱油の酸価は、好ましくは0.05mg KOH/g以下、より好ましくは0.03mg KOH/g以下である。鉱油の酸価が0.05mg KOH/gを超えると、安定性が低下する傾向がある。なお、本発明における酸価とは、JIS K 2501に準拠して測定した値を意味する。

【0024】

またさらに、鉱油の40℃における動粘度の上限は、好ましくは200 mm² / s、より好ましくは100 mm² / sである。一方、かかる動粘度の下限は、好ましくは3 mm² / s、より好ましくは5 mm² / sである。かかる動粘度が上限を超えると、実性能において効率が悪くなる傾向があり、一方、動粘度が下限未満であると、耐磨耗性が悪くなる傾向がある。なお、本発明における動粘度とは、J I S K 2283に準拠して測定した値を意味する。

【0·0 2 5】

さらにまた、鉱油の粘度指数は、好ましくは－１０以上、より好ましくは０以上である。鉱油の粘度指数が－１０未満であると、低温での流動性が悪くなる傾向がある。なお、本発明における粘度指数とは、ＪＩＳ Ｋ ２２８３に準拠して測定した値を意味する。

【0 0 2 6】

本発明の冷凍機油に占める鉱油の含有量は、該冷凍機油の全質量基準で、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、最も好ましくは95質量%である。鉱油の含有量が70質量%未満であると、相溶性や安定性など基油の特性が出なくなる傾向がある。

【 0 0 2 7 】

本発明の冷凍機油は上述した鉱油を基油として含有するが、これに加えて、上述した鉱油以外の鉱油、炭化水素系合成油、含酸素系合成油等（以下、「その他の基油」という）を更に含有してもよい。但し、その他の基油の含有量は、安定性と潤滑性とを高水準でバランスよく両立させる点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下、最も好ましくはその他の基油を含有しないことである。

【 0 0 2 8 】

(リン系添加剤)

本発明の冷凍機油においては、その耐摩耗性をさらに向上させるために、リン系添加剤をさらに含有させることができる。また、リン系添加剤の使用は、後述の油性剤を使用することによる耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果を一層高めることができる点で非常に有効である。

【 0 0 2 9 】

本発明の冷凍機油に含まれるリン系添加剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル及びホスフォロチオネートから選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

上記リン系添加剤のうち、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステルは、リン酸又は亜リン酸とアルコール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

【0 0 3 1】

リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等；

酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェ

ート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェート等；

酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩等；

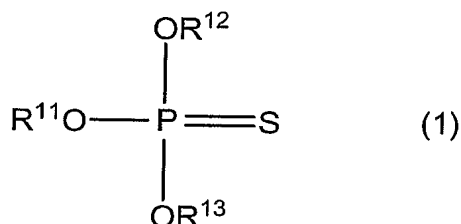
塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェート等；

亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等、が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

【0032】

ホスフォロチオネートは、下記一般式（1）：

【化1】



〔式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～24の炭化水素基を示す〕
で表される化合物である。

【0033】

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ で示される炭素数1～24の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。

【0034】

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基

、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

【0035】

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）が挙げられる。

【0036】

アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）が挙げられる。

【0037】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7～18のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）が挙げられる。

【0038】

アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

【0039】

上記 $R^{11} \sim R^{13}$ で示される炭素数1～24の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基であることが好ましく、炭素数4～18のアルキル基、炭素数7～24のアルキルアリール基、フェニル基がより好ましい。

【0040】

一般式(1)で表されるホスフォロチオネートとしては、具体的には、トリブチルホスフォロチオネート、トリペンチルホスフォロチオネート、トリヘキシルホスフォロチオネート、トリヘプチルホスフォロチオネート、トリオクチルホスフォロチオネート、トリノニルホスフォロチオネート、トリデシルホスフォロチオネート、トリウンデシルホスフォロチオネート、トリドデシルホスフォロチオネート、トリトリデシルホスフォロチオネート、トリテトラデシルホスフォロチオネート、トリペンタデシルホスフォロチオネート、トリヘキサデシルホスフォロチオネート、トリヘプタデシルホスフォロチオネート、トリオクタデシルホスフォロチオネート、トリオレイルホスフォロチオネート、トリフェニルホスフォロチオネート、トリクレジルホスフォロチオネート、トリキシレニルホスフォロチオネート、クレジルジフェニルホスフォロチオネート、キシレニルジフェニルホスフォロチオネート、トリス（*n*-プロピルフェニル）ホスフォロチオネート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフォロチオネート、トリス（*n*-ブチルフェニル）ホスフォロチオネート、トリス（イソブチルフェニル）ホスフォロチオネート、トリス（*s*-ブチルフェニル）ホスフォロチオネート、トリス（*t*-ブチルフェニル）ホスフォロチオネート等、

が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

【0041】

これらのリン系添加剤を本発明の冷凍機油に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油の全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）で、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%、さらに好ましくは0.01～3質量%となるような量のリン化合物を配合することが望ましい。

【0042】

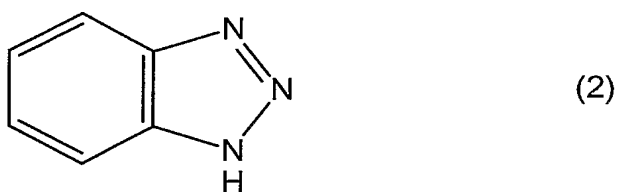
（ベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体）

本発明の冷凍機油は、ベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体をさらに含有することが好ましい。ベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体を含有せしめることで、耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果をより高めることができる。

【0043】

ベンゾトリアゾールとは、下記式（2）で表される化合物である。

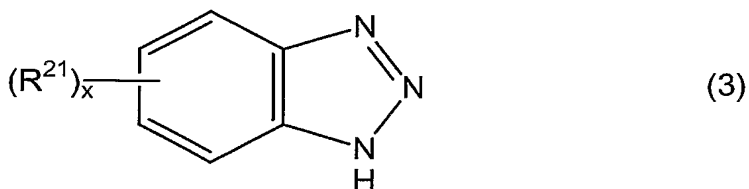
【化2】



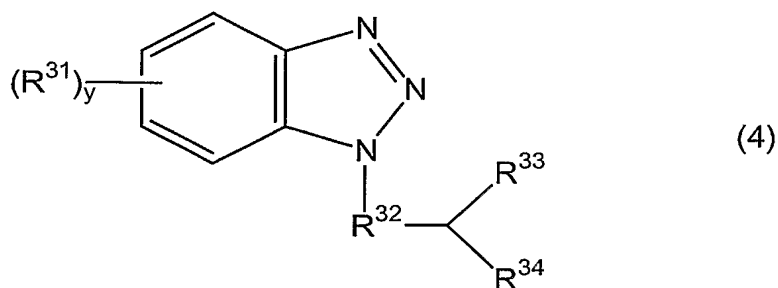
【0044】

また、ベンゾトリアゾール誘導体としては、例えば、下記一般式（3）で表されるアルキルベンゾトリアゾールや、一般式（4）で表される（アルキル）アミノアルキルベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【化3】



【化4】



【0045】

上記式（3）中、 R^{21} は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を、好ましくはメチル基又はエチル基を示し、またxは1～3、好ましくは1又は2の数を示す。 R^{21} としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。式（3）で表されるアルキルベンゾトリアゾールとしては、特に酸化防止性に優れるという点から

、 R^{21} がメチル基又はエチル基であり、 x が 1 又は 2 である化合物が好ましく、例えば、メチルベンゾトリアゾール（トリルトリアゾール）、ジメチルベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、エチルメチルベンゾトリアゾール、ジエチルベンゾトリアゾール又はこれらの混合物等が挙げられる。

【0046】

上記式（4）中、 R^{31} は炭素数 1～4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基を示し、 R^{32} はメチレン基又はエチレン基を示し、 R^{33} 及び R^{34} は同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数 1～18 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、好ましくは炭素数 1～12 の直鎖状又は分枝状のアルキル基を示し、また y は 0～3、好ましくは 0 又は 1 の数を示す。 R^{31} としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。 R^{33} 及び R^{34} としては、例えば、別個に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、直鎖又は分枝のペンチル基、直鎖又は分枝のヘキシル基、直鎖又は分枝のヘプチル基、直鎖又は分枝のオクチル基、直鎖又は分枝のノニル基、直鎖又は分枝のデシル基、直鎖又は分枝のウンデシル基、直鎖又は分枝のドデシル基、直鎖又は分枝のトリデシル基、直鎖又は分枝のテトラデシル基、直鎖又は分枝のペンタデシル基、直鎖又は分枝のヘキサデシル基、直鎖又は分枝のヘプタデシル基、直鎖又は分枝のオクタデシル基等のアルキル基が挙げられる。

【0047】

上記式（4）で表される（アルキル）アミノベンゾトリアゾールとしては、特に酸化防止性に優れるという点から、 R^{31} がメチル基であり、 y が 0 又は 1 であり、 R^{32} がメチレン基又はエチレン基であり、 R^{33} 及び R^{34} が炭素数 1～12 の直鎖状又は分枝状のアルキル基であるジアルキルアミノアルキルベンゾトリアゾールやジアルキルアミノアルキルトリルトリアゾール又はこれらの混合物等が好ましく用いられる。これらのジアルキルアミノアルキルベンゾトリアゾールとしては、例えば、ジメチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジエチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）プロピルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ブチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ペンチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘキシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘプチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）オクチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ノニルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）デシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ウンデシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ドデシルアミノメチルベンゾトリアゾール；ジメチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジエチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）プロピルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ブチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ペンチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘキシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘプチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）オクチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ノニルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）デシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ウンデシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ドデシルアミノエチルベンゾトリアゾール；ジメチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジエチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）プロピルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ブチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ペンチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘキシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘプチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）オクチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ノニルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）デシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ウンデシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ドデシルアミノメチ

ルトリルトリアゾール；ジメチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジエチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）プロピルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ブチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ペンチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘキシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘプチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）オクチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ノニルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）デシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ウンデシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ドデシルアミノエチルトリルトリアゾール；又はこれらの混合物等が挙げられる。

【0048】

本発明の冷凍機油におけるベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体の含有量は任意であるが、冷凍機油の全量基準で、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.005質量%以上である。0.001質量%未満の場合には、ベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体の含有による耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果が不十分となるおそれがある。また、ベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体の含有量は、冷凍機油の全量基準で、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。1.0質量%を超える場合は、含有量に見合うだけの耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果が得られず経済的に不利となるおそれがある。

【0049】

（エポキシ化合物）

本発明の冷凍機油において、安定性及び潤滑性をさらに改良するために、

- (1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (3) グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (4) アリルオキシラン化合物
- (5) アルキルオキシラン化合物
- (6) 脂環式エポキシ化合物
- (7) エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (8) エポキシ化植物油

からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することが好ましい。

【0050】

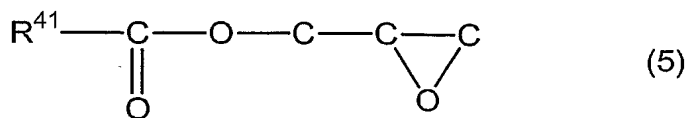
(1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えばn-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル等が好ましいものとして例示できる。

【0051】

(2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル等が例示できる。

【0052】

(3) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式 (5) :
【化5】



[式中、 R^{41} は炭素数 1～18 の炭化水素基を表す]
で表される化合物が挙げられる。

【0053】

上記式 (5) 中、 R^{41} は炭素数 1～18 の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 2～18 のアルケニル基、炭素数 5～7 のシクロアルキル基、炭素数 6～18 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 7～18 のアルキルアリール基、炭素数 7～18 のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数 5～15 のアルキル基、炭素数 2～15 のアルケニル基、フェニル基及び炭素数 1～4 のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

【0054】

グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には、グリシジル-2, 2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジルーtert-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

【0055】

(4) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシスチレン、アルキル-1, 2-エポキシスチレン等が例示できる。

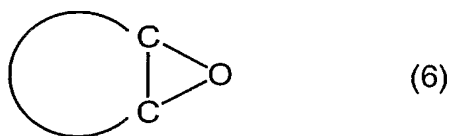
【0056】

(5) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 1, 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサン等が例示できる。

【0057】

(6) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式 (6) :

【化6】



で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

【0058】

脂環式エポキシ化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) ア

ジペート、エキソー 2, 3-エポキシノルボルナン、ビス (3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) -スピロ (1, 3-ジオキサン-5, 3'- [7] オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプタン、4- (1'-メチルエポキシエチル) -1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン等が例示できる。

【0059】

(7) エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数 12~20 の脂肪酸と炭素数 1~8 のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステル等が例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

【0060】

(8) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物等が例示できる。

【0061】

これらのエポキシ化合物の中でも、より安定性及び潤滑性を向上させることができることから、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

【0062】

これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油の全量基準 (基油と全配合添加剤の合計量基準) でその含有量が 0. 1~5. 0 質量%、より好ましくは 0. 2~2. 0 質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

【0063】

また、上記リン化合物及びエポキシ化合物を 2 種以上併用してもよいことは勿論である。

【0064】

(油性剤)

本発明の冷凍機油は、更に油性剤を含有することができる。油性剤としては、エステル油性剤、1 価アルコール油性剤、カルボン酸油性剤、エーテル油性剤等が挙げられる。

【0065】

エステル油性剤は、アルコールとカルボン酸とを反応させることにより得られる。アルコールとしては、1 価アルコールでも多価アルコールでもよい。また、カルボン酸としては、一塩基酸でも多塩基酸であってもよい。

【0066】

エステル油性剤を構成する一価アルコールとしては、通常炭素数 1~24、好ましくは 1~12、より好ましくは 1~8 のものが用いられる。このようなアルコールとしては直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものであっても不飽和のものであってもよい。

【0067】

また、エステル油性剤を構成する多価アルコールとしては、通常 2~10 価、好ましくは 2~6 価のものが用いられる。

【0068】

また、エステル油性剤を構成する酸のうち、一塩基酸としては、通常炭素数 2~24 の脂肪酸が用いられ、その脂肪酸は直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものであっても不飽和のものであってもよい。

【0069】

多塩基酸としては、二塩基酸、トリメリット酸等が挙げられるが、冷媒雰囲気下及び低

温下での析出防止性の点から、二塩基酸であることが好ましい。二塩基酸は鎖状二塩基酸、環状二塩基酸のいずれであってもよい。また、鎖状二塩基酸の場合、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、また、飽和、不飽和のいずれであってもよい。

【0070】

1価アルコール油性剤の炭素数は、摩擦特性及び摩耗特性の向上の点から、好ましくは6以上、より好ましくは8以上、最も好ましくは10以上である。また、炭素数が大き過ぎると冷媒雰囲気下で析出しやすくなる恐れがあることから、炭素数は好ましくは20以下、より好ましくは18以下、最も好ましくは16以下である。

【0071】

カルボン酸油性剤としては、一塩基酸でも多塩基酸でもよい。このようなカルボン酸炭素数は、摩擦特性及び摩耗特性の向上の点から、好ましくは6以上、より好ましくは8以上、最も好ましくは10以上である。また、カルボン酸油性剤の炭素数が大き過ぎると冷媒雰囲気下で析出しやすくなる恐れがあることから、炭素数は好ましくは20以下、より好ましくは18以下、最も好ましくは16以下である。

【0072】

エーテル油性剤としては、3～6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、3～6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物又は三分子縮合物のエーテル化物などが挙げられる。

【0073】

上記油性剤の含有量は任意であるが、潤滑性の向上効果に優れる点から、冷凍機油の全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上である。また、当該含有量は、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性、並びに冷凍機油の安定性により優れる点から、冷凍機油の全量基準で、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7.5質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0074】

（その他の添加剤）

さらに、本発明における冷凍機油に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系の酸化防止剤、フェニル- α -ナフチルアミン、N,N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛等の摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等の添加剤を単独で、又は数種類組み合わせ合わせて配合することも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、冷凍機油の全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）で好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

【0075】

本発明の冷凍機油の体積抵抗率は特に限定されないが、 $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。特に、密閉型冷凍機に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、ここでいう体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した25℃での値 $[\Omega \cdot \text{cm}]$ を意味する。

【0076】

さらに、本発明の冷凍機油の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油全量基準で好ましくは100質量ppm以下、より好ましくは75質量ppm以下、最も好ましくは50質量ppm以下とすることができる。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、油の熱・加水分解安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

【0077】

さらにまた、本発明の冷凍機油の酸価は特に限定されないが、冷凍機又は配管に用いられている金属への腐食を防止するため、好ましくは0.1mg KOH/g以下、より好ま

しくは 0.05 mg KOH/g 以下とすることができる。なお、ここでいう酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」に準拠して測定した値 [mg KOH/g] を意味する。

【0078】

さらにまた、本発明の冷凍機油の灰分は特に限定されないが、本発明の冷凍機油の熱・加水分解安定性を高めスラッジ等の発生を抑制するため、好ましくは 100 質量 ppm 以下、より好ましくは 50 質量 ppm 以下とすることができる。なお、本発明において、灰分とは、JIS K 2272「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定した値 [質量 ppm] を意味する。

【0079】

またさらに、本発明の冷凍機油の流動点は、好ましくは 0°C 以下、より好ましくは -10°C 以下、さらに好ましくは -20°C 以下、最も好ましくは -30°C 以下である。冷凍機油の流動点が 0°C を超えると、常温で固体となる可能性があり、取り扱い難くなる傾向がある。

【0080】

さらに、本発明の冷凍機油の 40°C における動粘度の上限は、好ましくは $200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。一方、冷凍機の流動点の下限は、好ましくは $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。かかる動粘度が上限を超えると、実性能において効率が悪くなる傾向があり、一方、動粘度が下限未満であると、耐磨耗性が悪くなる傾向がある。

【0081】

さらにまた、本発明の冷凍機油の粘度指数は、好ましくは -10 以上、より好ましくは 0 以上である。かかる粘度指数が -10 未満であると、低温での流動性が悪くなる傾向がある。

【0082】

本発明の冷凍機油を用いる冷凍空調機器に用いられる冷媒は、CFC冷媒、HCFC冷媒、HFC冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒及び二酸化炭素やアンモニア、炭化水素等の自然系冷媒であるが、これらは各々単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0083】

CFC冷媒としては炭素数1～3、好ましくは炭素数1～2のクロロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には、トリクロロモノフルオロメタン (R12)、ジクロロジフルオロメタン (R12)、モノクロロトリフルオロメタン (R13)、テトラフルオロメタン (R14)、テトラクロロジフルオロエタン (R112)、トリクロロトリフルオロエタン (R113)、ジクロロテトラフルオロエタン (R114)、モノクロロペンタフルオロエタン (R115) が挙げられる。また、HCFC類としては、モノクロロジフルオロメタン (R22)、モノクロロジフルオロエタン (R142b) などが挙げられる。また、HCFC冷媒としては炭素数1～3、好ましくは炭素数1～2のハイドロクロロフルオロカーボンが挙げられる。HFC冷媒としては、炭素数1～3、好ましくは1～2のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタン (HFC-32)、トリフルオロメタン (HFC-23)、ペンタフルオロエタン (HFC-125)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1, 1-ジフルオロエタン (HFC-152a) 等のHFC、又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばHFC-32単独；HFC-23単独；HFC-134a単独；HFC-125単独；HFC-134a/HFC-32 = 60～80質量%/40～20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125 = 40～70質量%/60～30質量%の混合物；HFC-125/HFC-143a = 40～60質量%/60～40質量%の混合物；HFC

C-134a/HFC-32/HFC-125=60質量%/30質量%/10質量%の混合物; HFC-134a/HFC-32/HFC-125=40~70質量%/15~35質量%/5~40質量%の混合物; HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=35~55質量%/1~15質量%/40~60質量%の混合物等が好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32=70/30質量%の混合物; HFC-32/HFC-125=60/40質量%の混合物; HFC-32/HFC-125=50/50質量%の混合物 (R410A); HFC-32/HFC-125=45/55質量%の混合物 (R410B); HFC-125/HFC-143a=50/50質量%の混合物 (R507C); HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60質量%の混合物; HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52質量%の混合物 (R407C); HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60質量%の混合物 (R407E); HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=44/4/52質量%の混合物 (R404A) 等が挙げられる。

【0084】

また、自然系冷媒としては二酸化炭素やアンモニア、炭化水素等が挙げられる。ここで、炭化水素冷媒としては、25℃、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1~5、好ましくは1~4のアルカン、シクロアルカン、アルケン又はこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン又はこれらの2種以上の混合物等があげられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタン又はこれらの混合物が好ましい。

【0085】

本発明の冷凍機油は、通常、冷凍空調機器内においては上述したような冷媒と混合された冷凍機用流体組成物の形で存在している。この流体組成物における冷凍機油と冷媒との配合割合は特に制限されないが、冷媒100重量部に対して冷凍機油が好ましくは1~500重量部、より好ましくは2~400重量部である。

【0086】

本発明の冷凍機油は、潤滑性、冷媒相溶性、低温流動性、安定性などの要求性能全てをバランスよく十分に満足させるものであり、往復動式あるいは回転式の開放型や半密閉型又は密閉型圧縮機を有する冷凍機器あるいはヒートポンプなどに好適に使用することができる。特に、アルミニウム系部材を用いた冷凍機器に用いた場合には、アルミニウム系部材の摩耗防止性と熱・化学的安定性との双方を高水準で両立することが可能となる。かかる冷凍機器として、より具体的には、自動車用エアコン、除湿器、冷蔵庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラントなどの冷却装置、住宅用エアコン、ビル空調用エアコン、給湯用ヒートポンプ等が挙げられる。さらに、本発明の冷凍機油は、往復動式、回転式、遠心式等のいずれの形式の圧縮機にも使用可能である。

【0087】

本発明の冷凍機油を好適に用いることのできる冷媒循環システムの構成としては、代表的には、冷媒圧縮機、凝縮器、膨張機構、蒸発器がこの順でそれぞれ流路を介して接続されており、必要に応じて該流路中に乾燥器を具備するものが例示される。

【0088】

冷媒圧縮機としては、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモータと、回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、モータに連結された圧縮機部とを収納し、圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモータと、回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、モータに連結された圧縮機部とを収納し、圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低圧容器方式の圧縮機、等が例示される。

【0089】

モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点 50℃以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的には例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミド群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィルムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用いられる。また、モータ部に使用されるマグネットワイヤとしては、ガラス転移温度 120℃以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミド及びポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの (AI/PI)、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの (AI/PE) 等が挙げられる。

【0090】

乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径 3.3 オングストローム以下、25℃の炭酸ガス分圧 250 mmHg における炭酸ガス吸収容量が、1.0% 以下であるケイ酸、アルミン酸アルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく用いられる。具体的には例えば、ユニオン昭和 (株) 製の商品名 XH-9, XH-10, XH-11, XH-600 等が挙げられる。

【実施例】

【0091】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0092】

[実施例 1～2、比較例 1～3]

実施例 1～2 及び比較例 1～3 においては、それぞれ以下に示す基油からなる冷凍機油を用いた。

【0093】

(基油)

基油 1: 硫黄分: 48 質量 ppm、窒素分: 15 質量 ppm、芳香族分 (%CA): 11、40℃における動粘度: 56.1 mm²/s)

基油 2: 硫黄分: 15 質量 ppm、窒素分: 10 質量 ppm、芳香族分 (%CA): 12、40℃における動粘度: 55.5 mm²/s)

基油 3: 硫黄分: 200 質量 ppm、窒素分: 8 質量 ppm、芳香族分 (%CA): 8、40℃における動粘度: 52.8 mm²/s)

基油 4: 硫黄分: 25 質量 ppm、窒素分: 62 質量 ppm、芳香族分 (%CA): 8、40℃における動粘度: 55.3 mm²/s)

基油 5: 硫黄分: 20 質量 ppm、窒素分: 8 質量 ppm、芳香族分 (%CA): 30、40℃における動粘度: 56.5 mm²/s)

【0094】

次に、実施例 1～2 及び比較例 1～3 の各冷凍機油について、以下に示す評価試験を行った。

【0095】

(安定性の評価)

JIS K 2211 に準拠し、鉄、銅及びアルミニウムを触媒としてシールドガラスチューブ試験を行い、200℃で 2 週間保持した後のスラッジの有無及び触媒の外観変化を観察した。なお、冷媒は R22 を使用した。得られた結果を表 1 に示す。表 1 の「スラッジ」の欄中、A はスラッジが認められなかったこと、B はスラッジが認められたこと、をそれぞれ意味する。また、表 1 の「触媒変化」の欄中、A は触媒の変化が認められなかったこと、B は若干触媒の変化が認められたこと、C は触媒の外観が大幅に変化したこと、

をそれぞれ意味する。

【0096】

また、ASTM D 1500 に準拠して、油の色相変化を評価した。なお、色相変化の評価基準は、L 2. 0 までを合格とし、L 2. 5 以上は不合格とした。

【0097】

(耐摩耗性の評価)

F A L E X 試験機 (ASTM D 2714) の摺動部を耐圧容器内に設置し、容器内に R 22 冷媒を導入して下記条件にて F A L E X 試験を実施した。

試験開始温度: 80℃

試験時間: 30分

冷媒吹き込み量: 10 L/h

【0098】

F A L E X 試験終了前後のブロックの重量を測定し、摩耗量を重量の減少量として求めた。得られた結果を表 1 に示す。

【0099】

(相溶性)

J I S K 2211 附属書 3 に準拠して、相溶性を評価した。100 ml の耐圧試験管に試料油 10 g、R 22 冷媒を 40 g 計り取った。次いで、試料を 30℃ の湯浴で加温し試料油と冷媒とを均一にした。次いで、試験管を 1℃/min で冷却し、溶液が 2 層に分離するか、又は溶液全体が乳濁するときの温度を測定し、相溶性を評価した。得られた結果を表 1 に示す。

【0100】

【表 1】

| | | 実施例 | | 比較例 | | |
|----|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| 組成 | 基油 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 評価 | スラッジ | A | B | A | C | A |
| | 触媒変化 | B | A | C | A | A |
| | 色相変化 | L 1. 5 | L 0. 5 | L 0. 5 | L 0. 5 | L 3. 0 |
| | 耐摩耗性 (mg) | 8. 2 | 10. 8 | 10. 9 | 10. 7 | 7. 8 |
| | 相溶性 (°C) | 3 | 6 | 7 | 8 | 4 |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定性、潤滑性及び冷媒との相溶性とが高水準でバランスよく両立されており、冷凍空調機器を長期にわたって安定的に運転することが可能な冷凍機油を提供すること。

【解決手段】 硫黄分が 1 5 0 質量 p p m 以下、窒素分が 5 0 質量 p p m 以下、且つ芳香族分（% C_A）が 5 ～ 2 5 である鉱油を含有することを特徴とする冷凍機油。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 1 2 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 2 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

氏 名

新日本石油株式会社